

- 1 -

JP H11-195576

(Extracted Translation)

Japanese Laid-Open Patent Application

Laid-Open No.: H11-195576

Laid-Open Date: July 21, 1999

5 Patent Application No.: H9-366723

Patent Application Filing Date: Dec. 26, 1997

Applicants: Canon Kabushiki Kaisha

Inventors: Y. Suzuki, K. Ando, M. Ooya

10 Title of the Invention:

Exposure Apparatus

Summary:

[Problem to be Solved] To provide an exposure
15 apparatus by which, even used for a long term,
there does not occur a decrease of exposure
illuminance or a change of illuminance non-
uniformness on a wafer, such that exposure can be
performed stably.

20 [Means for Solving the Problem] In an exposure
apparatus wherein light emitted from a light
source is passed along a light path including a
lens and, through a reticle, an object to be
exposed is exposed with the light, at least a
25 portion of a lens surface or a mirror surface on
which exposure light is to be incident is covered
by a casing that can function to intercept an

- 2 -

JP 211-195576

atmosphere. The casing is structured so that the inside thereof can be purged by an oxidizer gas having impurities removed, and a mechanism for trapping impurity materials having a hydrophilic group is provided inside the casing. Further, the lens surface and the mirror surface are coated with a material being transparent with respect to the exposure light wavelength region and also being hydrophobic.

10

Brief Description of the Drawings:

Figure 1 is a schematic and sectional view of a lens system of an exposure apparatus according to an embodiment of the present invention.

15

Figure 2 is a schematic and sectional view of a lens system of an exposure apparatus according to another embodiment of the present invention.

20

Figure 3 is a view illustrating the relation between deposition and a stationary contact angle of an impurity trap coating and the lens surface in an embodiment of the present invention.

25

Figure 4 is a schematic and sectional view of a lens system of an exposure apparatus of prior art.

- 3 -

OF 811-195576

Figure 5 illustrates the flow of
microdevice manufacture.

Figure 6 illustrates the flow of a
wafer process in detail.

5

11: light source

12: condenser lens

14: reticle

15: reduction exposure system lens

10 16: barrel

17: silicon wafer

101, 102: sealed chamber

103: oxygen gas

104: oxygen purifier

15 105: gas exhaust port

106: hydrophobic coating

197: hydrophilic coating

108: gas exhaust throughbore

201, 210: active oxygen producing catalyst having
hydrophilic property

20

202: ultraviolet lamp

203: gas mixture changeover switch

204: gas purifier

205: KrF excimer laser

25 206: mirror

207: nitrogen gas

208: oxygen gas

- 4 -

JP 111-195576

209: sealed chamber having ultraviolet-ray
transmissivity

T S5/5/1

5/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013054931 **Image available**

WPI Acc No: 2000-226796/200020

XRAM Acc No: C00-069449

XRPX Acc No: N00-170038

Stepper exposure system for semiconductor device manufacture - has sealed chamber in which organic compounds are pumped out when ultraviolet ray passes through hydrophobic and hydrophobic coating

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week | |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|--------|---|
| JP 11195576 | A | 19990721 | JP 97366723 | A | 19971226 | 200020 | B |

Priority Applications (No Type Date): JP 97366723 A 19971226

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 11195576 A 9 H01L-021/027

Abstract (Basic): JP 11195576 A

NOVELTY - An optical system (15) included in a sealed chamber (102) is coated with hydrophilic material (106) and hydrophobic material (107). The impurity such as water and organic compound inside the chamber, are pumped out when ultraviolet ray passes through the coating.

USE - For semiconductor device manufacture.

ADVANTAGE - The exposure system using ultraviolet is stably operated for a long period of time. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows schematic sectional view of the lens group of the exposure system. (15) Optical system; (102) Sealed chamber; (106) Hydrophilic material; (107) Hydrophobic material.

Dwg.1/6

Title Terms: STEP; EXPOSE; SYSTEM; SEMICONDUCTOR; DEVICE; MANUFACTURE; SEAL ; CHAMBER; ORGANIC; COMPOUND; PUMP; ULTRAVIOLET; RAY; PASS; THROUGH; HYDROPHOBIC; HYDROPHOBIC; COATING

Derwent Class: L03; U11

International Patent Class (Main): H01L-021/027

File Segment: CPI; EPI

?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-195576

(43)公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

H 0 1 L 21/30

5 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平9-366723

(22)出願日

平成9年(1997)12月26日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 鈴木 康之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 安藤 謙二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 大谷 実

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 伊東 哲也 (外2名)

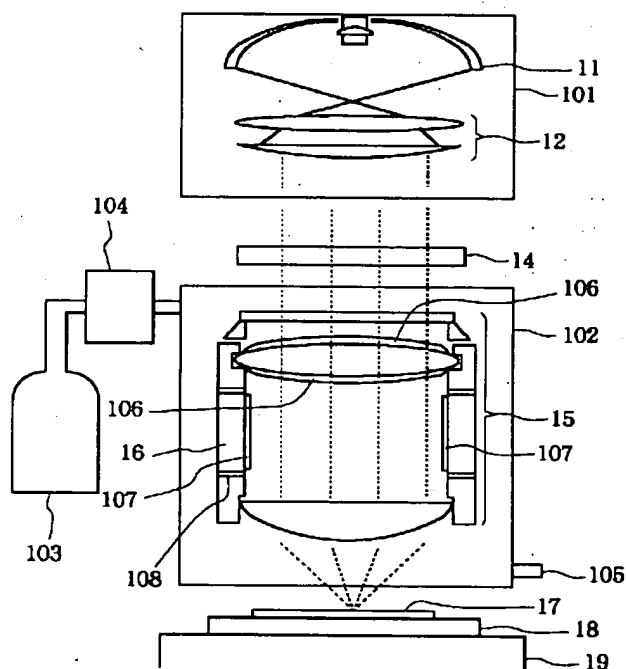
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 露光装置

(57)【要約】

【課題】 長期間使用しても、露光照度の低下や、ウェハ上での照度ムラの変化が少なく、安定して露光が行える露光装置を提供する。

【解決手段】 光源から発した光をレンズを含む光路上を通過させ、レチクルを通して、露光対象物上に露光する露光装置において、露光光の入射するレンズ表面、ミラー表面の少なくとも一部を外気と遮断可能な容器で覆い不純物を除去した酸化性ガスで該容器内をパージ可能な構成とするとともに、該容器内において、親水基をもつ不純物物質をトラップする機構を設け、さらにレンズ表面、ミラー表面に露光光波長域において透明で光耐久性があり、かつ疎水性を有する物質をコーティングする構成とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光源からの露光光束を光学系を介して通過させ、レチクルを通して露光対象物上に露光する露光装置において、

前記光学系の少なくとも一部を外気と遮断する容器と、金属化合物、有機化合物等の不純物および水分を除去した酸化性ガスで該容器内をバージする手段と、該容器内において親水基をもつ物質をトラップするトラップ機構とを有し、前記光学系を構成する光学素子の表面のうち少なくとも一部の表面には160nm～380nmの紫外光に対して透明で、疎水性を有する物質がコーティングされていることを特徴とする露光装置。

【請求項2】 前記光学素子がレンズであり、該レンズの表面にコーティングされる疎水性物質の屈折率が露光波長において1.35～1.52の範囲の低屈折率材料からなる、露光光の反射防止性能を具現化する多層膜の一部であり、該多層膜の最表面に位置することを特徴とする請求項1記載の露光装置。

【請求項3】 前記疎水性物質が CaF_2 、または CaF_2 を含む化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の露光装置。

【請求項4】 前記光学素子の表面にコーティングされる疎水性物質の消衰係数 k および膜厚 d (nm)が $d < 20 \text{ nm}$
 $k \cdot d < 0.02 \text{ nm}$ の条件を満たすことを特徴とする請求項1記載の露光装置。

【請求項5】 前記トラップ機構において、トラップに用いられる物質が、親水性コーティングであることを特徴とする請求項1記載の露光装置。

【請求項6】 前記疎水性物質の水に対する静止接触角が 50° 以上であり、前記親水性コーティングの水に対する静止接触角が 30° 以下であることを特徴とする請求項1記載の露光装置。

【請求項7】 前記トラップ機構において、トラップに用いられる物質が TiO_2 、または TiO_2 を含む化合物のコーティングであって、該親水性物質表面に380nmより短波長の紫外線を照射する機構をさらに有する請求項1記載の露光装置。

【請求項8】 前記トラップ機構において、トラップに用いられる物質がケイ酸もしくはケイ酸を主成分とするゲル状物質であることを特徴とする請求項1記載の露光装置。

【請求項9】 前記トラップ機構において、トラップに用いられる物質が活性炭もしくは活性炭を主成分とする物質であることを特徴とする請求項1記載の露光装置。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の露光装置を用いてデバイスを製造することを特徴とするデバイス製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造等に用いられる露光装置に関し、特に縮小露光系を含むステッパ露光装置等の露光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ステッパ露光装置は、レチクルないしマスク（本明細書ではまとめてレチクルと呼ぶ）上のパターンを1/10ないし1/5に縮小して半導体ウエハ上のフォトリソ膜等の露光対象物上に結像させる。半導体装置の高集積化、小型化に伴い、ステッパ露光装置の露光波長は水銀ランプのg線からi線へと短波長化し、さらにはエキシマレーザのKrFレーザ光やArFレーザ光へと短波長化を進めている。これらの露光に用いられる紫外線は、光子エネルギーが高く、照射されたフォトリソ膜等の感光体に化学変化を生じさせ、レチクルパターンを露光対象物上に形成させる。

【0003】図4は、従来のステッパ露光装置を示す。図4においては、照明系の鏡筒401内に、紫外線を発光するランプ41と、ランプ41から発した光をレチクル44上に照射するためのコンデンサレンズ42が配置されている。ランプ41から発し、コンデンサレンズ42で平行光束にされた光はレチクル44を照射する。さらに、レチクル44の開口部を通過した紫外光は、投影系鏡筒402内を通過し、縮小投影系レンズ群45によって集束され、半導体ウエハ47上に塗布されたフォトリソ膜を露光する。なお、半導体ウエハ47は、ベース48上に固定されたXYステージ49に載置されている。半導体ウエハ47上に塗布されたフォトリソ膜を、図4で省略されているシャッターや絞り等により、適当な照度で露光した後、XYステージ49を移動し、同様の手順で繰り返し露光を行なう。

【0004】ステッパの処理速度を高めるためには、照明系および露光系の全レンズ群を透過する光量を大きく、安定化することが必要で、また、フレアや露光対象物上の照度ムラは極力抑えなければならない。通常、透過率を高め、フレアを抑えるために、レンズ表面に露光波長に対する反射防止膜を形成する。またミラー表面には、反射率を高め、光量を増大するために、金属および誘電体多層膜で構成される増反射膜が形成される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】g線、およびi線のステッパを長期間使用すると、図4における照明系レンズ群42や投影系縮小レンズ群45を構成するレンズ表面や、図示しないミラー表面の紫外線露光光の照射された部分にくもりや、有機物が堆積する。一般的にこれらレンズやミラー等の光学素子の表面には露光波長に対する反射防止膜や増反射膜等がコーティングされており、くもりや有機物が堆積することで反射率が変化するため、光学系全系の透過率が減少するとともに、露光光の散乱も発生していた。くもりの堆積や有機物付着が光学

系を構成する光学素子の面内においてムラがあると、露光対象物上の照度ムラとなってしまうこともあった。また、レンズ群表面に付着した堆積物が露光光を吸収する場合には、同様にレンズの透過率の減少や、レンズ面内の透過率のムラが生じる。さらには、露光光の吸収によってレンズ等の温度変化を起し、露光性能を劣化する。このような状態になると、ステッパの投影照度が減少し、照度ムラが発生し、フレア等が大きくなり、また焦点位置ずれ、解像性能の劣化など、性能が全体として低下してしまう。

【0006】露光波長がエキシマKrFレーザ(248nm)、ArFレーザ(193nm)と短波長になり、フォトンエネルギーのエネルギー密度が大きくなると、レンズ表面に付着していた分解除去されやすい有機の付着物は、レーザの照射によりレンズ表面から酸化除去され、レーザ照射停止時には、有機物の再付着が起るといように、短期間においても露光面での照度が変化するなどの問題があった。

【0007】一方で、高フォトンエネルギーにより光学系が置かれている雰囲気中の不純物物質から新たな活性種が形成され、低エネルギー光では生成されなかった新たな付着物の堆積を生じるという問題があった。

【0008】以上の問題点を解決するために、特開平7-201702では非酸化性ガスである N_2 等のガスで鏡筒内を充填する改善策が開示されている。また、特開平7-273016ではシールガラスでレンズ等への付着を防止し、シールガラスを交換可能にすることで、性能劣化を防止する改善策が開示されている。

【0009】しかしながら、鏡筒内を N_2 で充填して、酸化反応を抑制することはできても、鏡筒内には、レンズと鏡筒固定のための接着剤や、鏡筒内部表面に付着した有機物等の酸素も含む汚染物質が大量に存在するため、完全に酸化を防止することは非常に困難である。また、酸化によらない付着物堆積を防ぐこともできない。さらには、付着の原因となる不純物物質は非常に低濃度でも、レンズ表面に吸着して濃縮され、レンズ表面で反応してしまうため、長期にわたって付着物を生じないレベルに不純物を除去することは事実上非常に困難であった。すなわち、鏡筒内部の不純物の付着や、紫外光による不純物の解離、合成反応等による堆積による光学性能の劣化を防止するには十分でない。

【0010】また、縮小露光系レンズ群は交換が非常に困難であるなど、従来の対策では対応できないという問題点となっている。

【0011】本発明の目的は、いずれの露光波長においても、長期間性能の劣化が少ない露光装置を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため本発明の露光装置は、光源から発した光をレンズやミ

ラー等の光学素子を含む光路上を通過させ、レチクルを通して露光対象物上に露光する露光装置において、前記光学素子の少なくとも一部を密封容器で覆い容器内の不純物濃度を低くするためにクリーンな酸化性ガスでパージ可能とし、光路上に存在する光学素子の表面に露光光の波長で透過率が高く、かつ耐光性および疎水性を有する物質のコーティングを施すとともに、該容器内に親水性不純物トラップ機構を設置し、親水性不純物ガスを吸着除去可能な構成とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施の一形態では、光源からの光束をレンズおよびミラーを含む光学系を介して通過させ、レチクルを通して、露光対象物上に露光する露光装置において、前記光学系の少なくとも一部を外気と遮断可能な容器で覆い、金属化合物や有機化合物等の不純物および水分を除去した酸化性ガスで該容器内をパージ可能な構成とするとともに、該容器内において親水基をもつ物質をトラップする機構を有し、露光光の入射するレンズ表面やミラー表面の少なくとも一部の表面には160nm~380nmの紫外光に対して透明で、疎水性を有する物質がコーティングされていることを特徴とする。

【0014】前記レンズ表面にコーティングされる疎水性物質は、例えば屈折率が露光波長において1.35~1.52の範囲の低屈折率材料からなり、露光光の反射防止性能を具現化する多層膜構成の一部として最表面に位置させる。この疎水性物質としては、例えば、 CaF_2 もしくは CaF_2 を含む化合物が好ましく用いられる。また、前記光学素子の表面にコーティングされる疎水性物質は、露光光吸収率が十分に低い(例えば0.1%以下)ものであれば、 CaF_2 等以外であってもよい。その場合、疎水性コーティングの消衰係数 k および膜厚 d (nm)が以下の条件を満たすことが望ましい。

$$d < 20 \text{ nm}$$

$$k \cdot d < 0.02 \text{ nm}$$

前記トラップ機構において、トラップに用いられる物質としては、親水性コーティング、 TiO_2 もしくは TiO_2 を含む化合物のコーティング、ケイ酸もしくはケイ酸を主成分とするゲル状物質、または活性炭もしくは活性炭を主成分とする物質を用いることができる。前記親水性コーティングを形成する親水性物質は水に対する静止接触角が 30° 以下であり、疎水性物質は水に対する静止接触角が 50° 以上であることが好ましい。

【0015】前記トラップに用いられる親水性物質が TiO_2 または TiO_2 を含む化合物コーティングである場合、該親水性物質表面に380nmより短波長の紫外線を照射する機構をさらに設けることが好ましい。

【0016】

【作用】上記の構成によれば、光路上に存在するレンズおよびミラー保持環境下に存在する水酸基、カルボキシ

ル基、カルボニル基、アミノ基、スルホン基等の親水基をもつ不純物物質が、レンズおよびミラー表面に吸着し難くなるため、表面での露光光による該不純物物質の解離や重合等の反応を抑えることが可能になる。また、気層中で露光光により解離生成された親水性の不純物物質がレンズおよびミラー表面へ堆積することを防止することができる。

【0017】さらには、不純物を可能な限り除去したガスでパージすることで、レンズおよびミラー設置雰囲気中の不純物物質濃度を低下し、付着物がレンズおよびミラー表面に吸着もしくは合成するのを抑えとともに、除去しきれない有機系付着物を、酸化性雰囲気において紫外線を照射することで酸化除去することができる。また、該光学素子保持環境中の親水性不純物物質を吸着除去することで、レンズおよびミラー表面での不純物濃度を紫外線による反応生成物を生じないレベルにまで低下でき、露光装置の光学性能を長期間にわたって安定化する。

【0018】性能の劣化したエキシマ(ArF)レーザ露光レンズをフーリエ変換赤外分光装置(以下FTIRと表示)によって分析し、各種のハイドロカーボン、カルボン酸化合物、アクリルアミド、硫酸塩、珪酸塩等の化合物がレンズ表面上に堆積していることを発見した。

【0019】未使用の同一レンズ系を分析したところ、各種のハイドロカーボンが検出された。従って、カルボン酸化合物、アクリルアミド、硫酸塩、珪酸塩等は、雰囲気中の成分やレンズアセンブリからのアウトガス成分が反応して形成されたと判断することができる。通常、大気中に放置されたサンプル上には各種ハイドロカーボンが付着することが知られており、ハイドロカーボンについては大気中で付着したものと光化学反応により形成されたもののかの区別が出来ていないが、通常のレンズ作成工程中や洗浄後にレンズ表面に付着することは明らかになっている。

【0020】また、カルボン酸化合物、アクリルアミド、硫酸塩、珪酸塩等の付着がどのような表面で起りやすいか検討するため、レンズ表面に形成されている反射防止膜の最表面層に親水性を有する、一部をHで終端したSiO₂を主成分とする薄膜を用いたもの、および疎水性を有するCaF₂を主成分とする薄膜を用いたものに、露光装置の使用環境でレーザを照射した結果、親水性表面を有する膜表面にのみ付着物が認められ、疎水性表面には付着が認められなかった。前述したように、一般にほとんどすべての表面にはハイドロカーボンが付着し、このため、ほとんどの表面は疎水性を示すが、酸素を含む環境中でArFレーザのような紫外線を照射すると付着したハイドロカーボンは除去され、一部をHで終端したSiO₂を主成分とするような薄膜は親水性を示すようになる。

【0021】以上の結果から、レーザ照射環境中に存在

する親水基を有する不純物物質がレンズ表面に吸着し、そこで紫外線レーザ照射エネルギーによる解離、合成等の反応が生じ付着物が生成されることが判明した。本発明は以上のような経緯に基づいてなされたものである。

【0022】

【実施例1】以下、図面を用いて本発明の実施例を説明する。図1は本発明の一実施例に係るi線露光装置の要部概略図である。図において、101は照明系レンズ封止チャンバ、102は投影系レンズ封止チャンバ、103は酸素ガスボンベ、104はガス純化装置、105はガス排出孔、106は最表面に疎水性材料を用いた反射防止膜、107は親水性コーティングである。

【0023】図1を用いて本発明の実施例1について詳しく説明する。図1において、11は光源としての発光管であり、紫外線および遠紫外線等を放射する高輝度の発光部を有している。発光管11から放射された紫外線はコンデンサレンズ12や、本概略図では省略したi線フィルタ、ミラー、オブティカルインテグレートおよびズームレンズ等の光学部品によって、レチクルを均一に照明するよう調整されている。レチクル14を通った紫外光は、鏡筒16内に収められた縮小露光系レンズ群15を密封する封止チャンバ102内に入射し、さらに縮小露光レンズ群15を経て、半導体ウエハ17上にレチクル14のパターンを転写する。なお、半導体ウエハ17は、ベース18上に固定されたXYステージ19に載置されている。鏡筒16内には縮小露光レンズ群15と鏡筒16を接着する接着剤や、レンズ固定治具などがあるが図1においては図示を省略している。

【0024】酸素ガスボンベ103およびガス純化器104により純化された酸素ガスを封止チャンバ102内に導入する。ここで用いる酸素ガスはクリーンルーム内に混入する有機溶剤や有機金属系ガスの他、光化学反応によって固形物を生成する不純物ガスを封止チャンバ102内より除去し、不純物レベルを可能な限り低く抑えるようにしている。封止チャンバ102内にある鏡筒16には、この純化された酸素ガスが縮小露光系レンズ群15に効率よく行き渡るように、貫通孔108が開けられている。この酸素ガスを封止チャンバ102内にしばらく流し、鏡筒内の不純物ガスを十分に置換する。その後、酸素ガスを流しながら露光を行なう。

【0025】露光装置の光学性能を安定化するためには、露光光の照射される光学素子の光学性能の安定化が必要で、すなわちレンズ透過率やミラー反射率等の光学性能を劣化する不純物の付着、堆積を防止することが肝要である。一般に、レンズやミラー表面には多層の反射防止膜や増反射膜が形成されており、わずかな付着、堆積でも光学性能が大幅に変化してしまう。

【0026】封止チャンバ102内は純化された酸素ガスでパージされ、非常に不純物の少ない環境に維持されているが、レンズ鏡筒内にはレンズと鏡筒の接着剤

や、鏡筒表面に吸着している不純物等が存在し、いかに不純物を除去しようとも限界がある。鏡筒内に存在する不純物は鏡筒内表面において、吸着・脱離を繰り返し、いずれはバージガスである酸素とともに鏡筒外に貫通孔108より排出される。しかしながら、完全に不純物を除去するには非常に時間がかかり、また、装置のメンテナンス等により、バージガスを停止せざるを得ず、この間に鏡筒内が再汚染されることにもなり、完全に不純物のない環境下で露光を行なうことは非常に困難である。

【0027】このような状況において、レンズやミラー等の光学部品上に不純物の付着、堆積をなくするためには、不純物を除去するのみならず、付着物の除去、堆積の防止を行なわねばならない。付着物は、各種の hidrocarbon や、カルボン酸化合物、アクリルアミド等であるが、hidrocarbon は紫外線照射の有無によらず付着が起り、酸化性雰囲気中で紫外線を照射することで酸化除去できる。そのために、本実施例ではレンズ環境を酸化性雰囲気とし、紫外線の露光光が照射されることで、酸化除去できる構成としている。一方、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、スルホン基等を有する親水性不純物は、紫外線のエネルギーによって、分解・重合し、付着物として堆積し、酸化除去できない堆積物が形成される原因となることがある。

【0028】このような親水性不純物は疎水性表面における付着、滞留時間が親水性表面に対しては非常に短くなる。この結果、疎水性表面で紫外線のエネルギーにより解離・重合等の反応を起こす確率が低くなり、付着物を形成し難くなる。

【0029】そこで、本実施例ではわずかな堆積も防止するために、レンズ上に最表面に疎水性材料を用いた多層反射防止膜106を形成している。図1では1枚のレンズにのみ疎水性材料を用いた反射防止膜が形成されているように示されているが、露光光が照射される全光学素子表面にコーティングすることがより望ましい。ここで用いられる疎水性材料は、使用する紫外露光光に対する光耐久性に優れていることが必要であり、さらには紫外露光光の透過率が高く、吸収のない材料を用いなければならない。疎水性コーティングとしては一般にアルキル基や、フェニル基などをもつ有機材料が用いられるが、紫外線露光装置では、非常に高強度の紫外線が用いられ、耐久性の面から望ましくない。光耐久性のないコーティングでは、紫外線により分解され汚染源となる可能性もある。したがって、光耐久性の優れた無機材料がより適している。本実施例の疎水性コーティングとしては、レンズ表面の反射防止コーティングの最表面層（エアークッション層）を疎水性を有するコーティングとするため、屈折率が1.35～1.52程度の低屈折率材料であることが望ましく、 CaF_2 コーティングおよび CaF_2 を主成分とするコーティングを使用した。 CaF_2 コーティングは160nm～可視域にわたって、吸収が

なく、光耐久性に優れているため、反射防止膜の最表面コーティングとして好適な材料である。

【0030】本実施例では疎水性コーティングを反射防止膜の最表面コーティングとして用いたが、必ずしも反射防止に寄与するコーティングである必要はなく、光学性能に影響しない厚さ20nm以下のコーティングでも付着物防止には同様の効果が得られる。この程度の厚さであれば、露光光波長において吸収があっても使用可能であり、疎水性コーティングの消衰係数 k と膜厚 d (nm)の関係が

$$d < 20 \text{ nm} \text{ かつ } k \cdot d < 0.02$$

であることが望ましい。これは吸収になおすと0.1%に相当し、これ以上の吸収では光学素子の温度上昇を招き、露光性能が劣化する。膜厚が厚すぎると反射特性に影響を及ぼし、例えば CaF_2 のような屈折率の低いコーティングの場合、反射防止膜やハーフミラー表面にコーティングすると反射率の変化を招く結果となる。20nm以下の厚さであれば、特別な場合を除き、光学性能を意識することなくコーティングを施すことができる。

【0031】従来、誘電体ミラー表面には屈折率の高い材料が使われていたが、ミラーの場合、本実施例に示すように最表面を CaF_2 のような屈折率の低い材料をコーティングしても反射特性にはほとんど影響がない。すなわち、ミラーの場合、吸収がなければ厚さを特に限定する必要はないが、通常、消衰係数が0であることはなく、吸収の面から上記の範囲内であることが望ましい。

【0032】また、レンズ保持環境中の親水性不純物濃度を極力抑えるために、鏡筒内面に親水性コーティング107を施し、トラップする構成としている。鏡筒16内に導入するガスの除去しきれなかった不純物をレンズ近傍でトラップすることができるので、レンズ表面に吸着する不純物ガス濃度を減少するのに非常に効果が高い。この親水性コーティング107表面には経時的にhidrocarbon等の疎水性膜が付着するが、この疎水膜はレンズ表面同様常に酸化除去することができ、不純物トラップを長期間安定して行なうことができる。親水性コーティング107としては、蒸気圧が低く、ガスの発生を起こさない無機材料が適しており、水素終端された SiO_2 等の金属酸化物等が適している。

【0033】本実施例では、親水性不純物のトラップに親水性コーティング107を鏡筒内面に施しているが、親水性不純物のトラップとして、ケイ酸もしくはケイ酸を主成分とするゲル状物質または、活性炭もしくは活性炭を主成分とする物質のように、表面積が大きく、親水性不純物を大量に吸着除去できるトラップであれば良い。

【0034】こうして、露光装置の光学性能を変化させるレンズやミラー表面の付着物の堆積を防止し、さらに付着するhidrocarbonを常に除去でき、露光装置の性能を長期間に渡って安定化することが出来る。

【0035】本実施例ではi線露光装置を例示したが、g線、エキシマKrF、ArF等の露光装置においても、レンズやミラー等の光学素子の表面の付着物除去および堆積防止効果によって、光学性能が安定化する。本実施例ではパージガスとして酸素ガスを用いているが、酸素ガスにN₂やAr等の不活性ガスを混入しても、ハイドロカーボンの酸化除去性能に変化を与えない程度であれば良い。好適な酸素濃度は0.5%以上である。このパージガスとしては極力レンズ鏡筒内の不純物を除去した環境を安価に維持でき、大気と屈折率の差が少ないガスを用いることが望ましく、酸素ガスまたは酸素ガスとN₂もしくはArガスとの混合ガス等が適している。

【0036】露光波長がエキシマArFの193nmの場合、光路上に存在する酸素ガスは露光光を吸収するため、可能な限り除去する必要がある。従ってこの場合、酸化性ガスとして酸素ガスを使うことは好ましくない。このような場合、露光の合間に定期的にオゾンガスを流し、レンズや親水性表面に付着したハイドロカーボンを取り除くなどの対策をとる。

【0037】また、本実施例では縮小露光系レンズのみの付着防止の実施例を示したが、照明系レンズについても、ガス導入機構、循環孔、排出孔、疎水性表面コーティングを利用すれば、まったく同様の処理が可能であることは言うまでもない。

【0038】なお、封止チャンバ101、102の露光光照射部の大気側には付着物が形成されやすいが、この部分には防着ガラス等を配置し、着脱容易にして交換する。

【0039】図1に示した露光装置を用いれば、レンズ表面に付着して反射率を変化させたり、i線を散乱、吸収するような物質の付着防止や除去が可能になり、透過率、照度ムラが変化せず、長期間安定して露光することが可能になる。また、レンズ群を分解し清掃するなどの手間がかからず、装置を効率よく使用することが出来る。

【0040】

【実施例2】図2に本発明の第2の実施例を示す。図2において、106は疎水性コーティング、201、210は親水性を有する活性酸素生成触媒、202は紫外線ランプ、203はガス混合・切り替え器、204はガス純化器、205はKrFエキシマレーザ、206はミラー、207は窒素ガス、208は酸素ガス、209は紫外線透過可能な封止ボックスである。

【0041】図2を用い本実施例について詳しく説明する。レーザ205から放射されたレーザ光はミラー206、コンデンサレンズ13ならびに本概略図では省略したオプティカルインテグレータおよびズームレンズ等の光学部品によって、レチクル14を均一に照明するように調整されている。レチクル14を通ったレーザ光は、鏡筒16内に収められた縮小露光系レンズ群15を密封す

る封止ボックス209内に入射し、さらに縮小露光レンズ群15を経てウエハ17上にレチクル14のパターンを転写する。

【0042】図2の光学系において、鏡筒16内には縮小露光レンズ群15と鏡筒16を接着する接着剤やレンズ固定治具などがあるが図示を省略している。また、疎水性コーティング106が縮小露光レンズ群15の1つのレンズの表面にのみコーティングされているように図示されているが、他のレンズ表面や、さらにミラー206およびコンデンサレンズ13の表面にも施すことがより望ましい。

【0043】露光を行なう前に、窒素ガス207および酸素ガス208を所定の混合比でガス混合・切り替え器203ならびに図2では省略したガスボンベのレギュレータおよびマスフローメータにより混合したガスを純化器204で純化し、封止ボックス209内を十分にパージする。ここで使用する窒素ガスおよび酸素ガスは、ハイドロカーボン、有機金属およびNH₄等のデポジションを起こす不純物を極力除去したものとし、純化器204の寿命を延ばすようにしている。

【0044】窒素・酸素混合ガスでパージした後、紫外線ランプ202を点灯し、封止ボックス209内にコーティングされた活性酸素生成触媒201に紫外線を照射する。この時、活性酸素生成触媒201としては親水性を有するように表面を加工したTiO₂もしくはTiO₂を含む化合物の薄膜を用いることができる。また、封止ボックス209は触媒に有効に紫外線が照射されるよう、紫外線の透過率が高い材料、例えば石英等が適している。

【0045】親水性を有するTiO₂もしくはTiO₂を含む化合物の薄膜は、封止ボックス209内の親水性不純物のトラップとして機能する。親水性を有するTiO₂表面に吸着した親水性不純物およびハイドロカーボン等の有機汚染物質は親水性表面であったTiO₂表面を疎水性に変え、徐々にトラップ効果は減少してしまう。ここで、TiO₂は380nm以下の紫外線を照射することで、表面に付着した有機汚染物質を除去する効果があることが知られている。本実施例においても、トラップ効果の減少したTiO₂薄膜に紫外線を照射したところ、TiO₂表面に付着した不純物物質を除去することがわかった。すなわち、酸素雰囲気中でTiO₂薄膜に紫外線を照射することで、トラップ性能を回復できる。付着した有機汚染物質は、活性酸素の効果により、H₂OやCO₂等のガス成分に変化し、パージガスによって排出口105より封止ボックス209外へ排出される。本実施例では活性酸素生成触媒薄膜の裏面側から紫外線を照射する構成となるため、薄膜の厚さは0.1μm〜10μm程度であることが望ましい。

【0046】一方、鏡筒16の内面にコーティングされた活性酸素生成触媒210は露光中、常に露光光が散乱

された紫外線で照射されており、表面の付着物を分解除去して親水性を維持し、不純物トラップとして機能することができる。疎水性コーティング106が施されたレンズやミラーの表面には親水性不純物が付着しにくいいため、紫外線と付着物の反応によるカルボン酸塩、硫酸塩、珪酸塩等の堆積をおさえることができる。

【0047】以上のように、レンズやミラー等の光学素子を清浄な酸化性ガス雰囲気下におき、光学素子表面には疎水性薄膜を形成し、素子を取り囲む容器内面には親水性コーティングを施すとともに、該親水性コーティングを TiO_2 、もしくは TiO_2 化合物の活性酸素生成触媒薄膜とし、該活性酸素生成触媒薄膜に紫外線を照射する機構を設けることによって露光装置の光学性能を長期間に渡って安定に維持することが可能となる。

【0048】なお、本実施例では窒素・酸素混合ガスを使用しているが、酸素ガス、または酸素ガスとAr、Ne等の不活性ガスの混合ガスでも良く、また、金属不純物、有機不純物等を除去した空気でも良い。但し、安価で、高純度のガスが入手でき、屈折率が空気と同程度のものであることが望ましい。

【0049】本実施例ではKrFエキシマレーザによる露光であるため、酸素ガスを0.5%以上導入しつつ露光を行なうことが可能である。しかし、ArFエキシマレーザによる露光を行なう場合、光路上の酸素ガスは露光光を吸収するため、ガス混合・切り替え器203により、露光中は酸素ガスを導入せず、ウエハやマスクの交換時、ロット切り替え時または一定時間ごと等、定期的に酸素ガスを導入してレーザを照射し、親水性表面に付着した不純物の除去を行なう。

【0050】また、本実施例では、鏡筒16の内面にコーティングされた活性酸素生成触媒薄膜210だけでなく、封止ボックス209内面にも活性酸素生成触媒薄膜201を設け、かつ封止ボックス209の外側にこの活性酸素生成触媒薄膜201を照射する紫外線照射装置202を設けているが、汚染物質が少ない状態が維持できれば、鏡筒内面にコーティングされた活性酸素生成触媒薄膜210だけでも鏡筒16内の不純物をトラップし露光性能を維持することができる。

【0051】また、酸素ガス208と純化器204の間にオゾン発生器を設置し、定期的にオゾンガス等の活性なガスを封止ボックス209内に導入しても、親水性表面に付着した有機薄膜の除去でき、トラップ効果を維持することができ、露光性能安定化の効果が得られる。

【0052】

【実施例3】図3はクリーンルーム環境下でArFエキシマレーザを基板上に照射し、基板表面の水との静止接触角と、レーザパワー $10mJ/cm^2$ 、 1×10^8 ショット照射における基板上の堆積物質量の関係を示したグラフである。

【0053】図から明らかなように、静止接触角が増加

するに伴い、堆積物の析出量が減少する。図のレーザパワー $10mJ/cm^2$ 、 1×10^8 ショット照射後の質量変化から、静止接触角が 50° 以上であれば、ほとんど堆積物の付着が認められず、露光装置の性能安定化の仕様を満足できることがわかった。一方、静止接触角が 30° 以下であれば堆積物が析出し、不純物のトラップとしての効果が期待できる。

【0054】以上の結果から、レンズやミラー等の紫外線露光光が照射される光学素子表面には水との静止接触角が 50° 以上になるよう、疎水性コーティングを施し、一方で、該光学素子を取り囲む鏡筒等の容器内表面には水との静止接触角が 30° 以下となるような親水性コーティングを施すことによって、紫外線の照射による光学素子表面への堆積物の付着を抑え、光学特性を安定化することができる。また、このような構成とすることで、露光装置の露光量、照度ムラ等を安定化でき、露光装置の稼働率を向上することができる。

【0055】本実施例では、疎水性コーティングとして CaF_2 および CaF_2 、 SiO_2 の化合物薄膜を用いその組成比を変化させて静止接触角を変化させた。これは、これらの無機材料が真空紫外線波長域においても光耐久性に優れ、吸収もなく、安定した材料であるからであるが、疎水性を有し、真空紫外線波長域においても光耐久性に優れ、吸収がなければどのような材料でも使用可能であり、一般に弗化物が適している。親水性材料については、本実施例では水素終端された SiO_2 を用いているが、親水性材料に関しては、紫外線に対する光耐久性、吸収の問題はなく、各種の酸化物、シリカゲル、活性炭等の表面積が大きく、親水性不純物を吸着しやすいものが適している。

【0056】

【デバイス生産方法の実施例】次に上記説明した露光装置を利用したデバイスの生産方法の実施例を説明する。図5は微小デバイス(ICやLSI等の半導体チップ、液晶パネル、CCD、薄膜磁気ヘッド、マイクロマシン等)の製造のフローを示す。ステップ1(回路設計)ではデバイスのパターン設計を行なう。ステップ2(マスク製作)では設計したパターンを形成したマスクを製作する。一方、ステップ3(ウエハ製造)ではシリコンやガラス等の材料を用いてウエハを製造する。ステップ4(ウエハプロセス)は前工程と呼ばれ、上記用意したマスクとウエハを用いて、リソグラフィ技術によってウエハ上に実際の回路を形成する。次のステップ5(組み立て)は後工程と呼ばれ、ステップ4によって作製されたウエハを用いて半導体チップ化する工程であり、アッセンブリ工程(ダイシング、ボンディング)、パッケージング工程(チップ封入)等の工程を含む。ステップ6(検査)ではステップ5で作製された半導体デバイスの動作確認テスト、耐久性テスト等の検査を行なう。こうした工程を経て半導体デバイスが完成し、これが出荷

(ステップ7)される。

【0057】図6は上記ウエハプロセスの詳細なフローを示す。ステップ11(酸化)ではウエハの表面を酸化させる。ステップ12(CVD)ではウエハ表面に絶縁膜を形成する。ステップ13(電極形成)ではウエハ上に電極を蒸着によって形成する。ステップ14(イオン打込み)ではウエハにイオンを打ち込む。ステップ15(レジスト処理)ではウエハに感光剤を塗布する。ステップ16(露光)では上記説明した光学系を有する露光装置によってマスクの回路パターンをウエハに焼付露光する。ステップ17(現像)では露光したウエハを現像する。ステップ18(エッチング)では現像したレジスト像以外の部分を削り取る。ステップ19(レジスト剥離)ではエッチングが済んで不要となったレジストを取り除く。これらのステップを繰り返し行なうことによって、ウエハ上に多重に回路パターンが形成される。

【0058】本実施例の生産方法を用いれば、従来は製造が難しかった高集積度のデバイスを低コストに製造することができる。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、紫外線を用いる露光装置を長期間にわたって安定に動作させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る露光装置のレンズ系を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の他の実施例に係る露光装置のレンズ系を示す概略断面図である。

【図3】 本発明の実施例に係るレンズ表面および不純物トラップコーティングの静止接触角と堆積物の関係を示す図である。

【図4】 従来の技術による露光装置のレンズ系を示す概略断面図である。

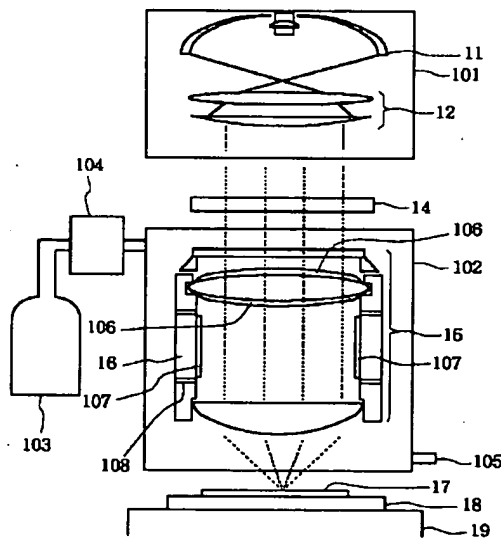
【図5】 微小デバイスの製造の流れを示す図である。

【図6】 図5におけるウエハプロセスの詳細な流れを示す図である。

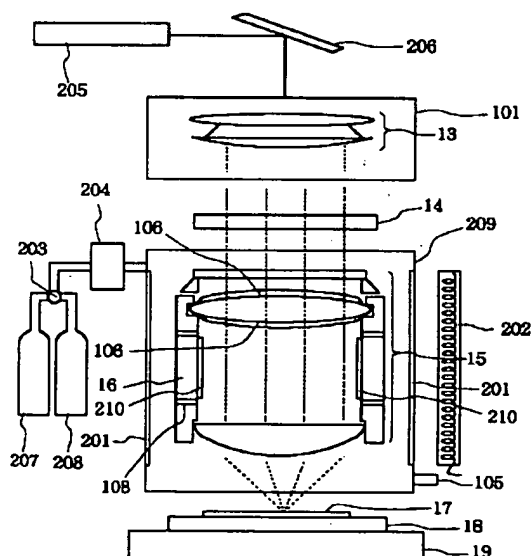
【符号の説明】

11:光源、12:コンデンサレンズ、14:レチクル、15:縮小露光系レンズ、16:鏡筒、17:シリコンウエハ、101、102:封止チャンバ、103:酸素ガス、104:ガス純化器、105:ガス排出口、106:疎水性コーティング、107:親水性コーティング、108:ガス排出用貫通口、201、210:親水性を有する活性酸素生成触媒、202:紫外線ランプ、203:ガス混合・切り替え器、204:ガス純化器、205:KrFエキシマレーザ、206:ミラー、207:窒素ガス、208:酸素ガス、209:紫外線透過可能な封止ボックス。

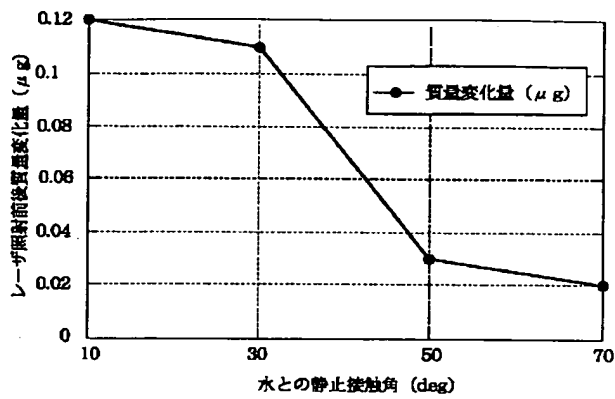
【図1】



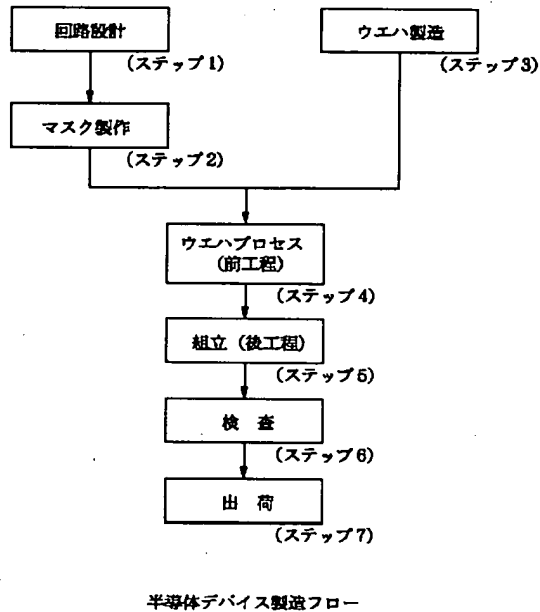
【図2】



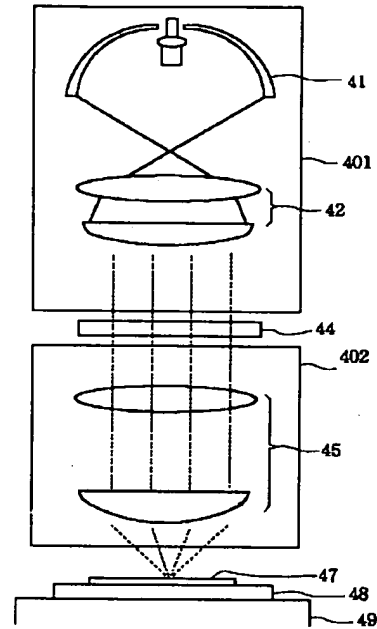
【図3】



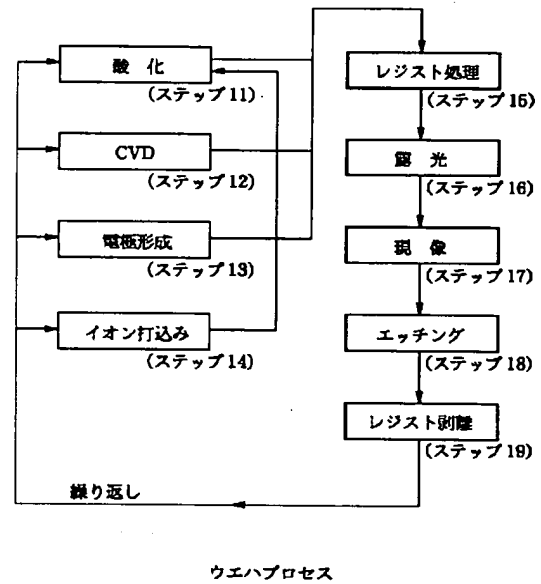
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 枇榔 竜二
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(72)発明者 金沢 秀宏
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内